

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

高温ヒートポンプの作動媒体として
利用可能な HFO 系冷媒の
熱力学的性質に関する研究

Thermodynamic Properties of HFO
Refrigerant as Working Fluid for High
Temperature Heat Pump

申 請 者

木村	健
Takeru	KIMURA

機械科学専攻 機械システム制御工学研究

2018 年 11 月

本研究は地球温暖化係数（以下 GWP と記す）が低く，高温ヒートポンプの作動冷媒としての利用が期待される 3 種の Hydro fluoro olefin（以下 HFO と記す）系冷媒の熱力学的性質に関するものである．

地球温暖化は，人類が早急に取り組み解決をめざすべき世界規模の大きな課題である．そして，その深刻さは年々大きなものとなっている．この温室効果ガスの大幅削減という課題は，我々の社会経済活動を持続しつつ解決することが求められることから，一朝一夕に取り組み解決を見通すことができるものではない．

筆者は，冷凍冷蔵あるいは空調分野で発展してきたヒートポンプ技術が高温領域でも展開することを可能にすることができるならば，温室効果ガスの大幅削減に貢献できると考える．

それは，従来のボイラをはじめとする熱源機器の効率が 100 %未満であるのに対し，これから実用化が期待される高温ヒートポンプ（例えば蒸気発生ヒートポンプ）では，1 次エネルギー換算 COP は 2 以上が可能であり（発電効率は 50 %と仮定），この分野での CO₂ 排出量の 50 %削減が可能と考えるからである．また同時に，工場等で排出される未利用エネルギーを高温ヒートポンプによって所要の温度まで昇温することによって利用することをも可能とすることができれば，エネルギーの有効利用，ひいては温室効果ガスの削減に大きく貢献することにもなる．

提案する高温ヒートポンプの基本的なサイクル構成は，圧縮機，凝縮器，膨張弁，蒸発器及び連結配管から構成され，作動媒体（冷媒）が循環する．凝縮器と蒸発器において冷媒が相変化する際，熱が移動する．循環する冷媒の流れを以下に述べる．圧縮機で圧縮された冷媒蒸気は，凝縮器に送られ，凝縮器内で凝縮する（加熱プロセス）．凝縮器で液体となった冷媒は，膨張弁に送られ，減圧される．膨張弁で減圧され気液二相状態となった冷媒は蒸発器に送られ，蒸発する（低温熱源をその熱源とする）．蒸発器を通り，蒸気となった冷媒は再び圧縮機に送られて，循環する．

このように，高温ヒートポンプは，冷凍冷蔵分野あるいは空調分野で用いられているものと原理的には同じであるが，動作温度が高いために作動媒体である冷媒（本来は作動媒体と呼ぶべきものであるが，慣例により冷媒と呼ぶ）がこれに対応したものであることが必須となる．例えば，空調分野で用いられている R410A では超臨界で動作となってしまう，適当ではない．また，現在空調用に用いられている R245fa は，GWP が高いために，温室効果ガス削減という観点からは好ましくない．また，現在炭化水素系の冷媒を使用する取り組みが行われているが，可燃性等の問題からその使用はかなり制約されることになり，GWP の値が小さい高温ヒートポンプ用の新しい冷媒の開発が急務となってい

る．なお，高温ヒートポンプ用圧縮機の開発も大きな課題となるが，使用する作動媒体（冷媒）がまず用意されることが前提となる．

以上のことから，高温ヒートポンプの実用化さらには普及を図る最初のステップとして，高温ヒートポンプに使用可能な作動媒体すなわち冷媒の探索とその熱力学的性質の把握が必要になる．温室効果ガスの削減への取り組みである以上，当然のことながら使用する冷媒は GWP が 1 に近いことが求められ，現在開発が進められている HFO 系冷媒がその候補になると考える．

そこで，本研究では，現在開発が進められている HFO 系冷媒の中で，高温ヒートポンプに使用可能な冷媒を選択し，その熱力学的性質を測定し，性能の評価さらにはシステムの設計を可能にすることを目的とする．具体的には，高温ヒートポンプの冷媒として有望と考える 3 種類の HFO 系冷媒を対象にその熱力学的性質を高精度に測定し，冷媒の実測値の蓄積に貢献し，さらに状態方程式を作成しこれをもとに高温ヒートポンプの性能評価さらには具体的なシステムの設計を可能にすることを目的とする．

第 1 章では序論であり，本研究の背景と目的について述べる．地球温暖化という世界規模の課題に，これから実用化が期待されている高温ヒートポンプが大きく貢献することについて述べ，実用化にあたって最も大きな課題の一つである作動媒体（冷媒）のもつ課題について検討している．そして，現在開発が進められている HFO 系冷媒の中で高温ヒートポンプに使用可能な冷媒を選択し，その熱力学的性質を測定し，性能の評価さらにはシステムの設計を可能にすることを目的とすることに関して述べる．

第 2 章では，本研究で対象とする冷媒の選定について述べる．まず，高温ヒートポンプの冷媒に求められる性質について考察を進め，高温ヒートポンプ用冷媒としては現在研究開発が進められている GWP が小さい HFO 系冷媒が有望であることについて検討し，本研究の対象とする冷媒の選定を行っている．さらに，冷媒の熱力学的性質について考察を進め，その最も基本的な冷媒の性質が $P\rho T$ 性質（圧力 P ，密度 ρ および温度 T の関係）であることを明らかにし，測定すべき性質を明らかにしている．

第 3 章では，冷媒の熱力学的性質の測定について述べる．冷媒の基本的な熱力学的性質が $P\rho T$ 性質の測定は，その測定結果をもとに熱力学的ポテンシャルを表す式を作成し，これをもとに熱力学的性質を求めることから，かなり高い精度での計測が求められる．そこで， $P\rho T$ 性質の測定法について検討し，特に計測が難しい密度の測定には磁気浮上式密度計を採用することについて述べる．さらに，臨界点の測定については，臨界現象の可視化によることについて検討を行っている．さらに，計測の不確かさについて考察を進め，最後に装置の健全性評価について述べる．

第4章では、本論文の最も重要な3種の冷媒 HFO1336mzz(E), HFO1354mzy(E) および HFO1354myf についての測定結果である。まず、液相域と気相域を判定するために飽和圧力と飽和温度との関係を測定し、次に圧力 P 、密度 ρ および温度 T の関係を測定した結果を整理している。あわせて、冷媒 HFO1354mzy(E) を対象に臨界点の測定を行った結果について述べる。そして最後に、 $P\rho T$ 性質が既知の R 600a (イソブタン) を対象に、本測定装置を用いて測定を行い、装置の健全性評価を行った結果について述べる。

第5章では、本研究で得られた測定結果を実用に供し得る形で整理するために、多くの研究者が採用しているヘルムホルツ自由エネルギー型状態方程式としてそれぞれの冷媒を対象に整理した結果について述べる。そして、作成した状態方程式の評価として、測定値を十分な精度で再現できることを確認している。さらに、導いた状態方程式をもとに、 P - h 線図および T - s 線図を描き、これをもとに高温ヒートポンプの検討を可能にしている。

第6章では、本測定で得られた状態方程式をもとに、対象の3冷媒を用いる高温ヒートポンプの理論性能について検討し、理論 COP、体積能力、圧縮機吐出温度および蒸発圧力を求め、理論 COP は 4.9~5.6 であり、十分実用に供しうるものであることを明らかにしている。なお、従来から用いられているブタンと比較すると、同程度の理論 COP が得られる結果であり、可燃性がなく、しかも GWP が小さい値であるため、高温ヒートポンプ用の新冷媒として期待できることを示している。

第7章は結論であり、得られた成果を総括している。

以上のように、本研究では世界規模の地球温暖化という課題を解決するために、未利用エネルギーを所要温度まで高温ヒートポンプによって昇温して利用することが一つの貢献策であると考え、高温ヒートポンプに使用可能な作動媒体である新冷媒の熱力学的性質を測定し、国際標準となりうると考える状態方程式を作成した。

今後の展望としては、高温ヒートポンプの実用化に向けて、本研究で対象とした冷媒の熱力学的状態方程式のさらなる高精度化のために、音速、飽和密度等の本研究では計測を行っていない熱力学的性質の計測および、高温ヒートポンプの性能評価に不可欠な熱伝導率、粘性等の熱力学的輸送性質の計測が挙げられる。計測結果の蓄積がまたれることに加えて、高温ヒートポンプは従来の冷蔵・冷凍および空調分野に用いられているヒートポンプとは使用される温度が高くなり、冷媒ばかりでなく圧縮機の開発をはじめとするシステムとしての開発がまたれることになる。場合によっては対象とする加熱プロセスに用いられる熱交換器の変更も必要になる。そのため、本研究で得られた成果は、システムとしての開発において貢献できると考えられる。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 木村 健

印

(2019 年 1 月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
a. 論文	<p>○<u>T. Kimura</u>, Y. Kayukawa, H. Miyamoto, K. Saito, Critical Parameters and Critical-Region (p,ρ,T) Data of trans-1,1,1,3-Tetrafluorobut-2-ene [HFO-1354mzy(E)], International journal of thermophysics, 38, 8, 122, 2017.</p> <p>○<u>T. Kimura</u>, Y. Kayukawa, K. Saito, Pressure-Volume-Temperature Property Measurements for trans-1,1,1,3-Tetrafluoro-2-butene [HFO-1354mzy(E)], Journal of chemical and engineering data, 62, 4, pp.1422-1426, 2017.</p> <p>山口誠一, <u>木村健</u>, 大野慶祐, 齋藤潔, 宮内彦夫, 原田政利, リキッドデシカント空調システム用再生器の熱・物質移動特性, 日本冷凍空調学会論文集, 31(4), pp.1-8, 2014.</p> <p>大野慶祐, <u>木村健</u>, 山口誠一, 齋藤潔, 糸永俊介, 松田憲兒, 岸本哲郎, HC600aをドロッパイン冷媒としたR410A用ルームエアコンの性能評価, 日本冷凍空調学会論文集, 30(4), pp.389-399, 2013.</p>
c. 講演	<p>○<u>T. Kimura</u>, H. Fuchikami, K. Nishida, M. Kudo, A. Machida, K. Saito, Y. Ohta, M. Katsuta, DEVELOPMENT OF A HIGH TEMPERATURE HEAT PUMP USING REUSABLE HEAT AS THE HEAT SOURCE, New refrigerants and environmental technology 2018, Kobe, Japan, 2018. 12.</p> <p>古田宏毅, <u>木村健</u>, 粥川洋平, 山口誠一, 齋藤潔, R134a + R600a 系混合冷媒の PVT_x 性質測定, 第 52 回空気調和・冷凍連合講演会, 東京, 2018, 4.</p> <p>○<u>T. Kimura</u>, Y. Kayukawa, K. Saito, Measurements of PVT Properties for HFOs by a single-sinker magnetic levitation densimeter, Nineteenth symposium on thermophysical properties, Colorado, USA, 2015. 6.</p> <p><u>木村健</u>, 粥川洋平, 齋藤潔, 非共沸混合冷媒 R134a+R600a の気相域および露点における PVT_x 性質の測定, 第 48 回空気調和・冷凍連合講演会, 東京, 2014.4.</p> <p><u>T. Kimura</u>, Y. Kayukawa, K. Saito, Measurements of PVT_x Properties of the binary refrigerant R134a+R600a, The 10th Asia Thermophysical Properties Conference, Jeju, Korea, 2013. 10.</p> <p>○<u>木村健</u>, 粥川洋平, 齋藤潔, 非共沸混合冷媒 R134a-R600a 系の PVT_x 性質の測定, 第 23 回環境工学総合シンポジウム 2013, 東京, 2013.7.</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
c. 講演	<p>木村健，中川安明，井上修行，齋藤潔，山田宏幸，第 2 種吸収ヒートポンプの高性能化に関する研究—満液式蒸発器における液高および伝熱管形状が伝熱特性に及ぼす影響—，2014 年度日本冷凍空調学会年次大会，佐賀，2014.9.</p> <p>T. Kimura, M. Imabayashi, K. Saito, Mathematical Modeling and Performance Analysis of Solar Thermal Collectors, Grand renewable energy 2014, Tokyo, Japan, 2014. 7.</p> <p>木村健，今林正剛，齋藤潔，太陽集熱器の数値モデルの構築とその特性解析に関する研究，太陽エネルギー合同発表会 2013，沖縄，2013.11.</p> <p>木村健，山口誠一，齋藤潔，井上修行，中川安明，多重効用淡水化法による個別分散型飲料水生成システムの特性評価，第 47 回空気調和・冷凍連合講演会，東京，2013.4.</p> <p>木村健，山口誠一，齋藤潔，井上修行，中川安明，多重効用淡水化法による個別分散飲料水生成システムのモデル化と特性解析，第 22 回環境工学総合シンポジウム 2012，宮城，2012.7.</p> <p>木村健，大野慶祐，齋藤潔，中村北斗，村田博道，上野清隆，藤本勲，中曾康壽，圧縮式ヒートポンプの断続運転性能性能評価，2011 年度日本冷凍空調学会年次大会，東京，2011.9.</p> <p>木村健，大野慶祐，齋藤潔，中村北斗，村田博道，上野清隆，松本邦康，中曾康壽，個別分散型空調システムの静特性解析，2011 年度日本冷凍空調学会年次大会，東京，2011.9.</p>